

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-270320

[ST.10/ ]:

[JP2002-270320]

出

人

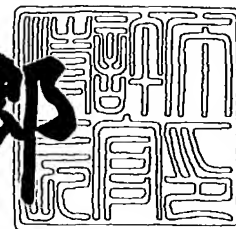
Applicant :

株式会社島津製作所

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045502

【書類名】 特許願

【整理番号】 K1020303

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 30/72

【発明の名称】 イオンガイド

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所  
内

【氏名】 谷口 純一

【特許出願人】

【識別番号】 000001993

【氏名又は名称】 株式会社島津製作所

【代理人】

【識別番号】 100095670

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 良平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019079

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116525

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオンガイド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低真空室から高真空室へイオンを輸送する経路にあり、前記低真空室と前記高真空室との間に設けられる中間室に設置されるイオンガイドにおいて、

a)前記中間室内に、イオンの輸送方向に複数枚並置し、イオン光軸の周囲にイオン通過孔を設けた板状電極と、

b)前記中間室と隣接する室との隔壁の一部として配置し、イオン光軸の周囲に細孔を設けた板状のアパーチャ電極と、

c)前記複数枚の板状電極及びアパーチャ電極に高周波電圧を印加する高周波電源と、

を備えることを特徴とするイオンガイド。

【請求項 2】 前記板状電極及びアパーチャ電極にイオン加速用の直流電圧を重ねることを特徴とする請求項 1 に記載のイオンガイド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、質量分析装置等において、低真空領域で生成されたイオンを高真空領域へ輸送するためのイオンガイドに関する。

【0002】

【従来の技術】

液体クロマトグラフ質量分析装置等の質量分析部に用いられるエレクトロスプレー質量分析装置、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置、大気圧化学イオン化質量分析装置等においては、試料をイオン化し、このイオンについて四重極質量分析器や飛行時間型質量分析器等を用いて質量分析を行う。ここで、試料のイオン化は大気圧に近い圧力下で行うのに対して、質量分析はイオンの散乱を防ぐために高真空下で行う必要がある。そのため、イオンをその発生源である低真空領域から質量分析器のある高真空領域に輸送する必要がある。このイオンの輸送の

際に生じるイオンの損失を抑えることが、質量分析装置の高感度化を実現するためには重要である。

#### 【0003】

以下に、エレクトロスプレー質量分析装置を例に挙げて、低真空領域から高真空領域へイオンを輸送するための構成を図1を用いて説明する。この質量分析装置には、液体クロマトグラフ装置のカラムの出口端に接続されたノズル15が配設されたイオン化室11と、四重極フィルタ17及びイオン検出器18が配設された分析室14との間に、第1中間室12及び第2中間室13が設けられる。イオン化室11と第1中間室12との間は細径の脱溶媒パイプ16を設けた隔壁によって隔てられ、第1中間室12と第2中間室13との間及び第2中間室13と分析室14との間はそれぞれ小径の通過口(アパーチャ)19及び20を設けた隔壁によって隔てられる。第1中間室及び第2中間室にはそれぞれイオンガイド21及び22が設けられる。

#### 【0004】

イオン化室11内はノズル15から試料液を噴霧するために、ほぼ大気圧とする。第1中間室12内はロータリーポンプにより約 $10^{+2}$ Paの低真空域まで排気され、第2中間室13内はターボ分子ポンプにより約 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Paの中真空域まで排気される。質量分析室14内はターボ分子ポンプにより約 $10^{-4}$ Paの高真空域まで排気される。即ち、イオン化室11から分析室14に向かって各室毎に真空度を高くすること(差動排気)により、質量分析室14内を高真空状態に維持する。なお、ここでは中間室の数が2室である例を示したが、中間室は3室以上設けてもよく、装置を簡略化したい場合には1室としてもよい。

#### 【0005】

試料液はノズル15からイオン化室11内に噴霧され、液滴中の溶媒が蒸発する過程で試料分子はイオン化される。イオンを含む微細液滴はイオン化室11と第1中間室12との圧力差により脱溶媒パイプ16に引き込まれ、脱溶媒パイプ16を通過する過程で溶媒が更に蒸発してイオン化が進む。こうして試料がイオン化され、このイオンがイオンガイド21、アパーチャ19、イオンガイド22、アパーチャ20を経て、分析室14に到達する。

## 【 0 0 0 6 】

従来、中間室内のイオンの輸送には、図 2 に示す静電イオンレンズが用いられてきた。これは、複数枚並置した静電イオンレンズ 2 3 の各々に相異なる直流電圧を印加し、それによって各静電イオンレンズ間に与えられる電位差によってイオンを輸送するものである。しかしこのイオンレンズでは、低真空域において気体分子との衝突によってイオンの進行方向が変化すれば、その方向を元に戻すことができず、イオンの輸送効率が良くない。そこで近年、高周波電場を利用したイオンガイドが使用されるようになった。そのようなイオンガイドには、図 3 に示すように偶数本のポール電極 2 4 を、イオン光軸を中心に平行かつ軸対称に配置した多極子構造のものや、図 4 に示すように複数のリング状電極 2 5 を進行方向に配置したもの等がある。これらのイオンガイドはいずれも、隣り合う電極間に位相の異なる高周波電圧を印加することにより高周波電場を形成する。低真空域において気体分子との衝突によってイオンの進行方向が変化したとしても、イオンはこの高周波電場によりイオンガイド内部ではその中心(イオン光軸)方向に反射され、進行方向に進むことができる。そのため、これらのイオンガイドにおけるイオンの輸送効率は、従来の直流電圧を印加する静電イオンレンズにおけるイオンの輸送効率よりも良い。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

イオンガイドの内径はイオンの輸送量を高めるために大きい方が望ましく、アパーチャの内径は各室の真空を隔離するために小さい方が望ましい。そのため、イオンガイドを通過したイオンがアパーチャ周囲の隔壁に衝突する確率が高くなり、イオンの輸送効率が低くなる。

## 【 0 0 0 8 】

そこで、イオンガイドを通過したイオンをできるだけ多くアパーチャを通過させるために、従来は図 5 に示すようにイオンガイドとアパーチャとの間に静電イオンレンズ 2 6 を配置する方法や、アパーチャ自体に静電レンズの機能を持たせるなどの方法が用いられてきた。しかし、いずれもイオンガイドとアパーチャとの間(図 5 の例では、領域 2 7)には高周波電場がないため、低真空雰囲気におけ

る気体分子にイオンが衝突してその進行方向が変化することがある。

【0009】

このように、イオンガイドの導入によって質量分析器全体ではイオンの輸送効率が向上したものの、アパーチャ近傍では未だイオンの輸送効率がよくなかった。

【0010】

本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、アパーチャ近傍におけるイオンの輸送効率を向上させ、これにより装置全体において高いイオンの輸送効率を得ることができるイオンガイドを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために成された本発明に係るイオンガイドは、低真空室から高真空室へイオンを輸送する経路にあり、前記低真空室と前記高真空室との間に設けられる中間室に設置されるイオンガイドにおいて、

a)前記中間室内に、イオンの輸送方向に複数枚並置し、イオン光軸の周囲にイオン通過孔を設けた板状電極と、

b)前記中間室と隣接する室との隔壁の一部として配置し、イオン光軸の周囲に細孔を設けた板状のアパーチャ電極と、

c)前記複数枚の板状電極及びアパーチャ電極に高周波電圧を印加する高周波電源と、

を備えることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、イオン化室等の低真空室と質量分析室等の高真空室との間に、それらの中間の真空度に保持される1つ以上の中間室を備える装置を対象とする。本発明のイオンガイドは、その中間室に設けられるものである。1つの中間室は隔壁によって隣接する他の室と隔離される。ここで「隣接する他の室」(本明細書では、これを「隣接室」と呼ぶ)とは、他の中間室である場合と、低真空室又は

高真空室である場合がある。また、1つの中間室には2つの隣接室が存在するが、以下では説明の都合上、一方の隣接室のみに着目して説明を行う。もちろん、他方の隣接室に対しても、以下の構成を同様に適用することができる。

#### 【0013】

以下、図6(a)を用いて本発明のイオンガイドについて説明する。1つの中間室30内に、イオン光軸の周囲にイオンが通過する孔を設けた板状電極32をイオンの輸送方向に複数枚並置する。

#### 【0014】

この板状電極32を設けた中間室30と隣接室31との間の隔壁に、イオン光軸の周囲にアパーチャ33aを設けた板状電極(アパーチャ電極33)を設置する。隔壁が導電性材料から成る場合は、隔壁とアパーチャ電極33との間に絶縁体34を設ける。アパーチャ33aは、中間室から隣接室へイオンを送出(又は隣接室31から中間室30へイオンを導入)しつつ、中間室30と隣接室31との間の真空度の差を維持する役割を持つ。

#### 【0015】

前記のように、板状電極32のイオン通過孔はイオンの輸送量を高めるために大きい方が望ましく、アパーチャ電極33のアパーチャ33aは中間室30と隣接室31との間の真空度の差を維持するために小さい方が望ましい。

#### 【0016】

これらの板状電極32及びアパーチャ電極33に高周波電源36を接続する。図6(a)には2個の高周波電源を用い、隣り合う電極には相異なる高周波電源に接続する例を示した。このような2個の高周波電源からは、互いに位相が $180^\circ$ 異なる高周波電圧が電極に印加される。この高周波電源の接続は、板状電極32とアパーチャ電極33とを区別せずに行う。このため、イオン光軸の周囲には整合性ある連続的な高周波電場が形成され、板状電極32とアパーチャ電極33は全体として協同してイオンガイドとしての役割を有する。

#### 【0017】

イオンガイド中を通過するイオンは、中間室内の気体分子等と衝突した時に、この高周波電場によってイオン光軸35の周囲に引き戻される。この高周波電場

が隣接室との境界にあるアパーチャ電極 3 3 まで形成され、より多くのイオンが隣接室まで到達することができる。

【0 0 1 8】

ここまでは1つの中間室に着目して説明したが、図 6 (b)に示すように2つ以上  
の中間室が連続して設けられる場合には、各中間室に複数の板状電極 3 2 を並置  
し、各中間室との境界の隔壁にアパーチャ電極 3 3 を設ける。そして、これらの  
板状電極 3 2 及びアパーチャ電極 3 3 に高周波電源 3 6 を接続する。この構成に  
より、複数の中間室に亘って整合性ある連続的な高周波電場が形成され、より多  
くのイオンがこの複数の中間室を通過し隣接室まで到達することができる。

【0 0 1 9】

更に、高周波電圧に重畳して各電極に異なる直流電圧を印加することにより、  
イオンの進行方向に電場勾配を形成してもよい。これによって、イオンを進行方  
向に加速することができる。また、この電場勾配の大きさを制御することによっ  
て、イオンの運動エネルギーを制御することができる。

【0 0 2 0】

そのような直流電圧を重畳するための一構成例を図 7 に示す。隣接する電極間  
に抵抗  $R_1, R_2, \dots$  を接続し、直流電源 3 7 から直流電圧を抵抗に印加することによ  
って、各板状電極 3 2 及びアパーチャ電極 3 3 にそれぞれ異なる直流電位が与えら  
れる。これによって各電極には、異なる直流電圧が高周波電圧に重畳されて印加  
される。直流電源 3 7 が印加する直流電圧の大きさを制御することによって、各  
電極に印加される直流電圧の大きさを制御することができる。

【0 0 2 1】

【発明の効果】

本発明に係るイオンガイドは、アパーチャ自体をイオンガイドの1構成要素で  
ある電極の1つとすることによって、アパーチャに至るまで整合性ある連続的な  
高周波電場が形成される。そのため、イオンガイドとアパーチャとの間における  
気体分子との衝突による損失が抑えられ、より多くのイオンがアパーチャを通過  
することができる。これにより、装置全体において高いイオンの輸送効率を得る  
ことができる。このイオンガイドは、低真空領域から高真空領域へイオンを輸送



する各種装置に好適に用いることができる。例えば、このイオンガイドを用いた質量分析器は、イオンの輸送効率が高いため、高い感度で分析を行うことができる。

#### 【0022】

##### 【実施例】

本発明の一実施例として、本発明のイオンガイドを設けた液体クロマトグラフ質量分析装置について図8を用いて説明する。前記従来技術の質量分析装置と同様に、この質量分析装置は試料液をイオン化するイオン化室11と分析室14との間に第1中間室12及び第2中間室13を備え、これらの各室はイオン化室11から分析室14に向かって各室毎に真空度が高くなるように差動排気される。図8には、分析室14内に四重極質量分析器を設ける例を示したが、もちろん分析室14内には飛行時間型質量分析器等の他の質量分析器を設けてもよい。

#### 【0023】

脱溶媒パイプ16の直後から第1中間室12及び第2中間室13に亘り、本発明に係るイオンガイドが以下のように設けられる。第1中間室12内及び第2中間室13内にはそれぞれ、直径5mmのイオン通過孔を設けた板状電極32が設置される。第1中間室12と第2中間室13との間及び第2中間室13と分析室14との間には、それぞれアパーチャ電極331及び332が設けられる。アパーチャ電極331及び332には、その両隣の室の真空度を維持し且つイオンを通過させるために直径3mmあるいは直径5mmのアパーチャ331a及び332aが設けられる。

#### 【0024】

板状電極32とアパーチャ電極331及び332に高周波電源を接続する。本実施例では2個の高周波電源361及び362を、隣り合う電極には互いに異なる高周波電源から電力が供給されるように接続する。高周波電源361及び362は互いに180°位相の異なる高周波電圧を電極に印加する。この高周波電圧の印加により、脱溶媒パイプ16の直後からアパーチャ332aに亘り、整合性ある連続的な高周波電場が形成される。

#### 【0025】

本実施例では更に、隣接する電極間に抵抗を接続し、直流電源 3 7 から直流電圧を抵抗に印加することによって、各板状電極 3 2 及びアパーチャ電極 3 3 1 及び 3 3 2 にそれぞれ異なる直流電位を供給し、イオンの進行方向に電場勾配を与える。

#### 【0 0 2 6】

上記構成の質量分析装置におけるイオンの輸送について説明する。試料液がイオン化室 1 1 内に噴霧され、更に脱溶媒パイプ 1 6 を通過することによって、試料分子はイオン化される。脱溶媒パイプ 1 6 の直後に最初の板状電極 3 2 があり、且つ板状電極 3 2 のイオン通過孔の直径(5mm)が脱溶媒パイプ 1 6 の内径(0.3mm)よりも大きいので、脱溶媒パイプ 1 6 を通過したイオンはイオン光軸 3 5 に垂直な方向への拡散が小さいうちに最初の板状電極 3 2 のイオン通過孔に導入される。そのため、脱溶媒パイプ 1 6 と最初の板状電極 3 2 との間での損失は十分小さい。

#### 【0 0 2 7】

その最初の板状電極 3 2 のイオン通過孔からアパーチャ 3 3 2 a まで、前記のように整合性ある連続的な高周波電場が形成される。これによって、従来イオンの損失が生じていたアパーチャ周辺も含め、第 1 中間室 1 2 及び第 2 中間室 1 3 内において気体分子等と衝突してもイオン光軸 3 5 の周囲に引き戻されるため、多くのイオンが分析室 1 4 まで到達することができる。

#### 【0 0 2 8】

また、高周波電圧に重畳させて各電極に印加した直流電圧が生成する電場勾配により、イオンはイオン光軸 3 5 の進行方向に加速される。この電場勾配を設けなくとも、各室の真空度の差によってイオンをイオン化室 1 1 から分析室 1 4 まで輸送することは可能であるが、この電場勾配によってイオンを更に進行方向に加速することができる。この電場勾配の大きさを制御することによって、イオンの運動エネルギーを制御することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 質量分析装置の一構成例を表す図。

【図 2】 静電イオンレンズの一構成例を表す断面図。

【図 3】 従来の多極子構造のイオンガイドの一構成例を表す斜視図。

【図 4】 従来のリング状電極を用いたイオンガイドの一構成例を表す斜視図。

【図 5】 従来のイオンガイドにおいてイオンの散乱を受けやすい領域を表す図。

【図 6】 本発明に係るイオンガイドの一構成例を表す断面図。

【図 7】 本発明に係るイオンガイドの各電極に直流電圧を印加する一構成例を表す断面図。

【図 8】 本発明に係るイオンガイドを用いた質量分析装置の一実施例を表す図。

【符号の説明】

- 1 1 …イオン化室
- 1 2 …第 1 中間室
- 1 3 …第 2 中間室
- 1 4 …分析室
- 1 5 …ノズル
- 1 6 …脱溶媒パイプ
- 1 7 …四重極フィルタ
- 1 8 …イオン検出器
- 1 9、2 0 …アパーチャ
- 2 1、2 2 …イオンガイド
- 2 3 …静電イオンレンズ
- 2 4 …ポール電極
- 2 5 …リング状電極
- 2 6 …静電イオンレンズ
- 2 8 …隔壁
- 3 0 …中間室
- 3 1 …隣接室
- 3 2 …板状電極

3 3、3 3 1、3 3 2…アパーチャ電極

3 3 a、3 3 1 a、3 3 2 a…アパーチャ

3 4…絶縁体

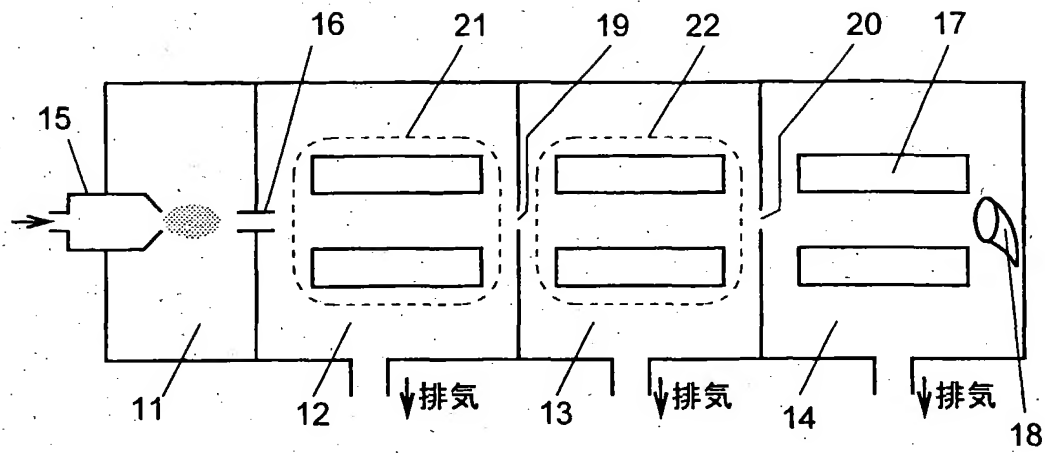
3 5…イオン光軸

3 6、3 6 1、3 6 2…高周波電源

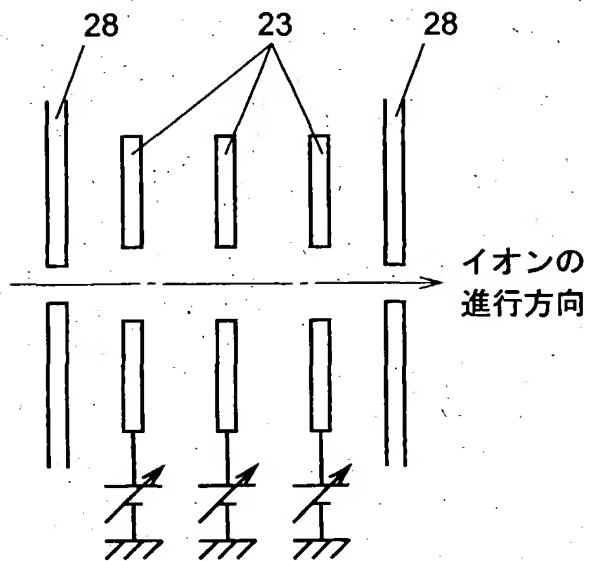
3 7…直流電源

【書類名】 図面

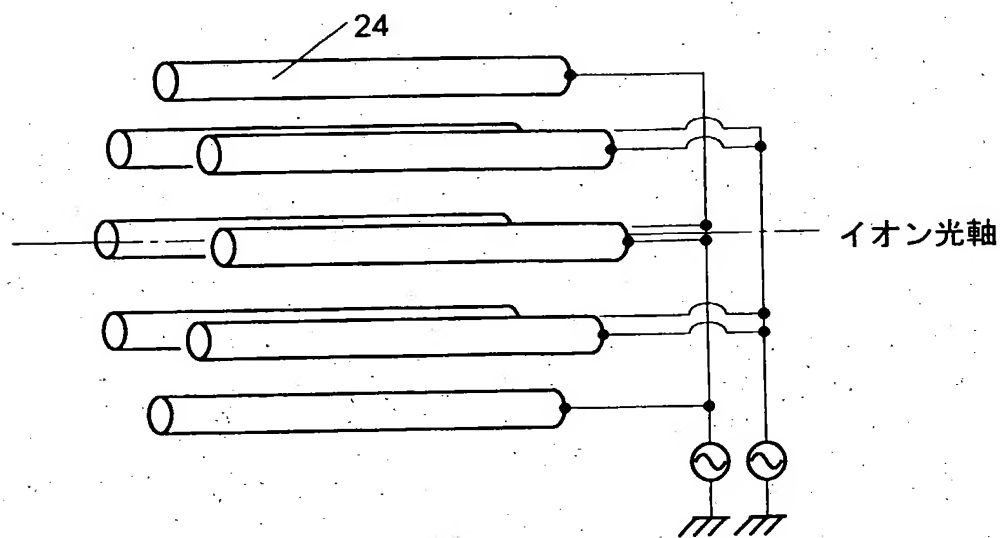
【図 1】



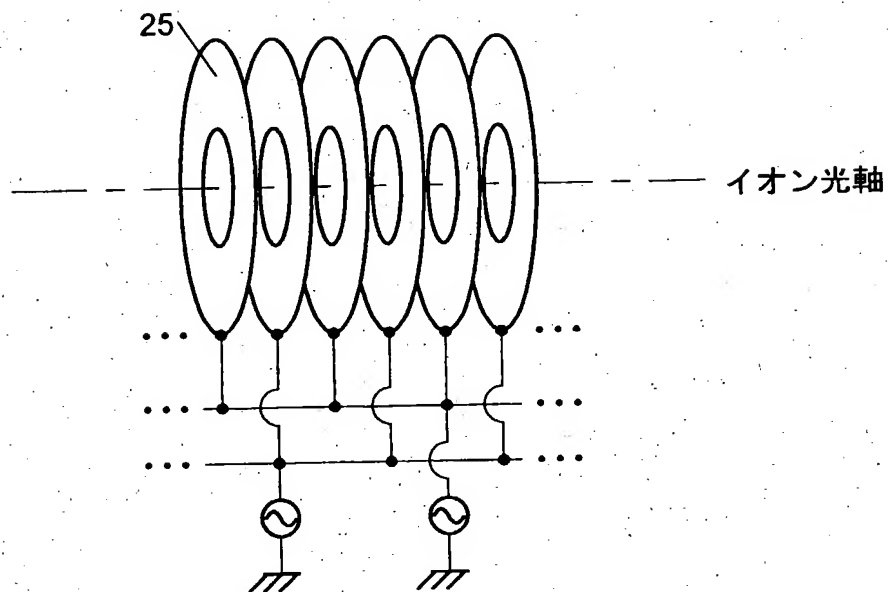
【図 2】



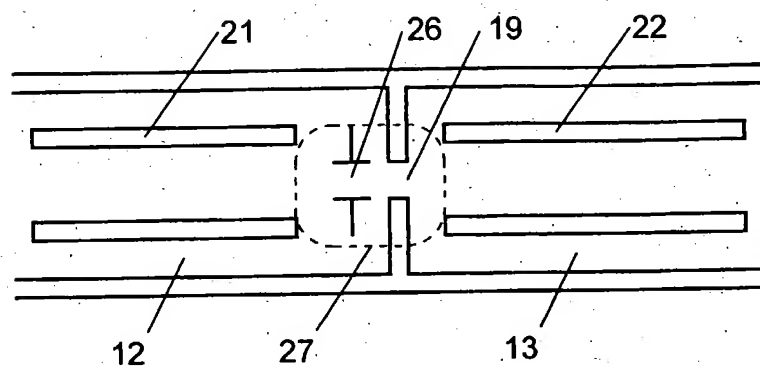
【図 3】



【図 4】

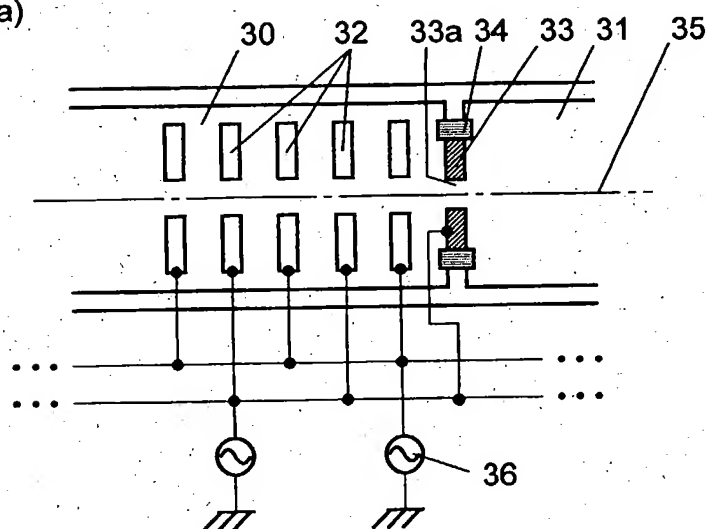


【図 5】

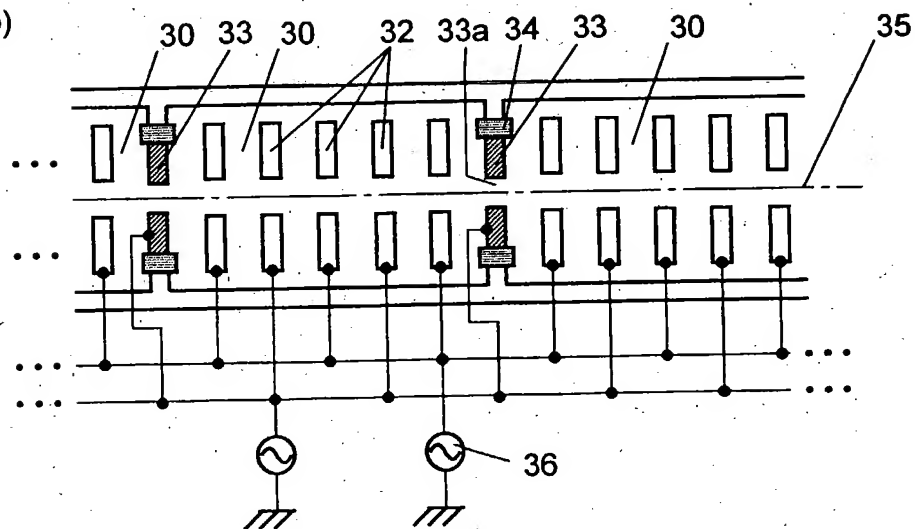


【図 6】

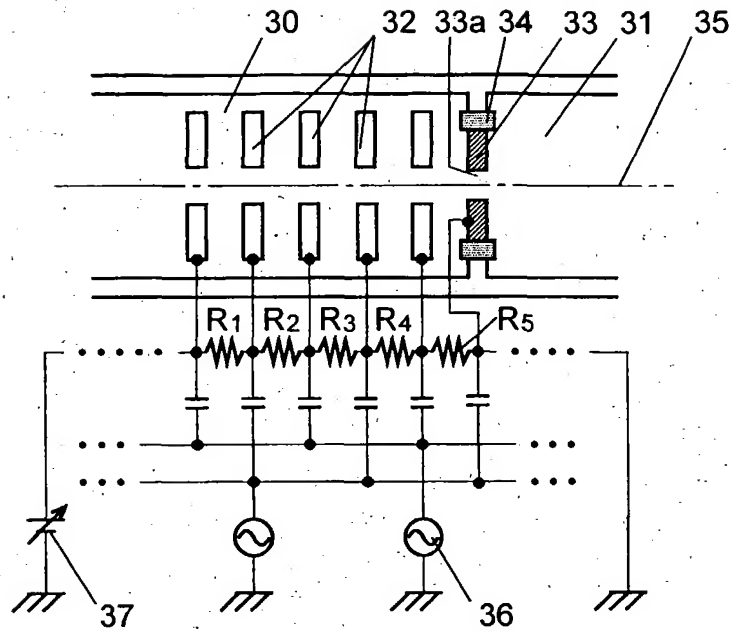
(a)



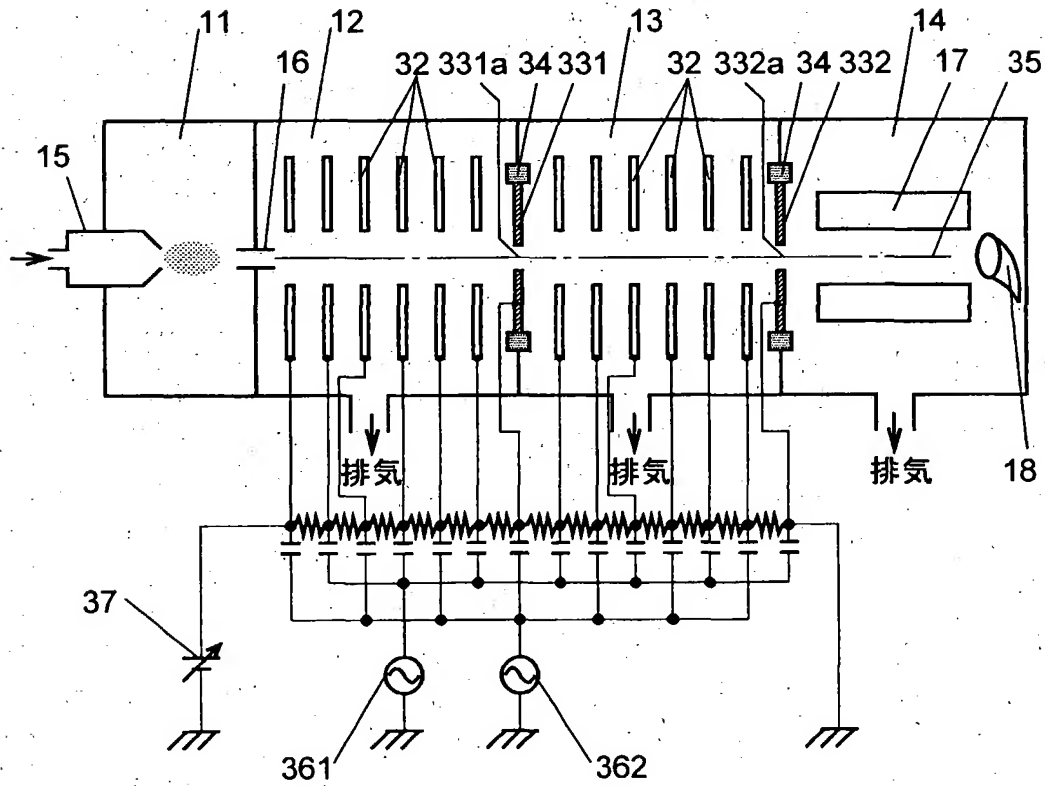
(b)



【図 7】



【図 8】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低真空室と高真空室との間に、それらの中間の真空度に保持される1つ以上の中間室を備える装置において、低真空室から高真空室へ高い効率でイオンを輸送することができるイオンガイドを提供する。

【解決手段】 中間室30内に、イオン通過孔を有する板状電極32をイオンの輸送方向に複数枚並置する。中間室30と隣接室31との間に、両者の真空度を維持すると共にイオンを透過させるために細孔(アパーチャ)33aを設けた板状のアパーチャ電極33を設置する。板状電極32及びアパーチャ電極33を区別せずにこれらの電極に高周波電圧を印加する。形成される高周波電場により、気体分子との衝突によって進行方向が変化したイオンを、所定の進行方向へ誘導することができる。この高周波電場は板状電極32からアパーチャ電極33まで連続的に形成され、従来イオンの損失が生じていたアパーチャ付近においても効率よくイオンを輸送することができる。

【選択図】 図6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {000001993}

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
氏 名 株式会社島津製作所
2. 変更年月日 2003年 5月16日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
氏 名 株式会社島津製作所